

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 1 9 日

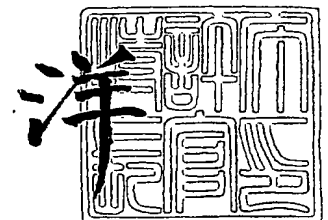
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 0 8 2 7  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 0 8 2 7]

出 願 人  
Applicant(s): 日 東 電 工 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 2 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 R8215  
【提出日】 平成16年 1月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G02B 5/30  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内  
    【氏名】 首藤 俊介  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003964  
    【氏名又は名称】 日東電工株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 110000040  
    【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
    【代表者】 池内 寛幸  
    【電話番号】 06-6135-6051  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 139757  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0107308

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

非液晶性ポリマーを含有し且つ前記非液晶性ポリマーが配向した、複屈性を示す位相差フィルムであって、

前記位相差フィルムの少なくとも一方の表面が、前記位相差フィルムの内部と異なる配向方向であることを特徴とする位相差フィルム。

**【請求項 2】**

配向フィルムとして使用する請求項 1 記載の位相差フィルム。

**【請求項 3】**

光学特性が、下記式 (I) ~ (III) のいずれかを示す請求項 1 または 2 記載の位相差フィルム。

$$n_x = n_y > n_z \quad \dots (I)$$

$$n_x > n_y > n_z \quad \dots (II)$$

$$n_x > n_y = n_z \quad \dots (III)$$

前記式 (I) ~ (III) において、 $n_x$ 、 $n_y$  および  $n_z$  とは、それぞれ前記位相差フィルムにおける X 軸、Y 軸および Z 軸方向の屈折率を示し、前記 X 軸方向とは、前記位相差フィルムの面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y 軸は、前記面内において前記 X 軸に対して垂直な軸方向であり、Z 軸は、前記 X 軸および Y 軸に垂直な厚み方向を示す。

**【請求項 4】**

非液晶性ポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミドおよびポリエステルイミドからなる群から選択される 1 つのポリマーを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の位相差フィルム。

**【請求項 5】**

非液晶性ポリマーが、液晶性化合物の重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の位相差フィルム。

**【請求項 6】**

複屈折性を示すポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に偏光を照射して、前記ポリマーフィルムの偏光を照射した表面のみ、その配向方向を変化させることを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

**【請求項 7】**

偏光が、直線偏光である請求項 6 記載の製造方法。

**【請求項 8】**

偏光が、紫外線偏光である請求項 6 または 7 記載の製造方法。

**【請求項 9】**

偏光が、200 ~ 400 nm の紫外線偏光である請求項 8 記載の製造方法。

**【請求項 10】**

前記ポリマーフィルムが、非液晶性ポリマーを含むフィルムである請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の製造方法。

**【請求項 11】**

前記非液晶性ポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミドおよびポリエステルイミドからなる群から選択される少なくとも 1 つポリマーである請求項 10 記載の製造方法。

**【請求項 12】**

非液晶性ポリマーを含む塗工液を基材表面に塗工して複屈折層を形成し、この複屈折層を、前記複屈折性を示すポリマーフィルムとして使用する請求項 10 または 11 記載の製造方法。

**【請求項 13】**

前記複屈折層をさらに延伸または収縮させ、延伸または収縮させた複屈折層を、前記複屈折性を示すポリマーフィルムとして使用する請求項 12 記載の製造方法。

**【請求項 14】**

延伸前または収縮前の前記複屈折層の下記式で表される複屈折率 ( $\Delta n$ ) が、0.01 以上である請求項 13 記載の製造方法。

$$\Delta n = n_x - n_z$$

前記式において、 $n_x$  および  $n_z$  は、それぞれ前記複屈折層における X 軸および Z 軸方向の屈折率を示し、前記 X 軸方向とは、前記複屈折層の面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Z 軸は、前記 X 軸に垂直な厚み方向を示す。

**【請求項 15】**

前記非液晶性ポリマーが、液晶化合物の重合体を含むポリマーである請求項 10 記載の製造方法。

**【請求項 16】**

配向フィルム表面に、液晶性化合物を含む塗工液を塗工して塗工膜を形成し、前記塗工膜に加熱処理を施して前記液晶化合物を前記配向フィルムの配向方向に応じて配向させた後、前記液晶化合物を重合させることによって複屈折層を形成し、前記配向フィルム上に形成された前記複屈折層を、前記複屈折性を示すポリマーフィルムとして使用する請求項 15 記載の製造方法。

**【請求項 17】**

請求項 6～16 のいずれか一項に記載の製造方法によって製造された位相差フィルム。

**【請求項 18】**

配向フィルムである請求項 17 記載の位相差フィルム。

**【請求項 19】**

配向フィルム表面に液晶化合物を含む塗工液を塗工して塗工膜を形成し、前記塗工膜に加熱処理を施して、前記液晶化合物を前記配向フィルムの配向方向に応じて配向させることによって複屈折層を形成する、配向フィルムと複屈折層とを含む積層位相差フィルムの製造方法であって、

前記配向フィルムが、請求項 1～5 および請求項 17 ならびに請求項 18 のいずれか一項に記載の位相差フィルムであって、前記位相差フィルムの配向方向が異なる表面に前記複屈折層を直接形成することによって、前記位相差フィルム内部の配向方向と前記複屈折層の配向方向とを異なる方向に設定することを特徴とする積層位相差フィルムの製造方法。

**【請求項 20】**

請求項 19 記載の製造方法によって製造された積層位相差フィルム。

**【請求項 21】**

請求項 1～5 および請求項 17 ならびに請求項 18 のいずれか一項に記載の位相差フィルムまたは請求項 20 記載の積層位相差フィルムの少なくとも一方を含む光学フィルム。

**【請求項 22】**

さらに偏光素子を含む請求項 21 記載の光学フィルム。

**【請求項 23】**

請求項 21 または請求項 22 記載の光学フィルムを含む画像表示装置。

**【請求項 24】**

液晶表示装置である請求項 23 記載の画像表示装置。

**【請求項 25】**

エレクトロルミネッセンス (EL) 表示装置、有機エレクトロルミネッセンス (EL) ディスプレイ、プラズマディスプレイ (PD) および FED (電界放出ディスプレイ: Field Emission Display) からなる群から選択された少なくとも一つの自発光型画像表示装置である請求項 24 記載の画像表示装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】位相差フィルム、その製造方法、およびこれを用いた光学フィルム

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、各種画像表示装置の光学補償に有用な位相差フィルム、その製造方法、ならびにこれを用いた光学フィルムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、各種液晶表示装置は、斜めから見た場合に、コントラスト比の低下、黒表示部での階調反転の発生等、種々の視野角特性の問題があり、これら改善するために様々な複屈折フィルム（位相差フィルム）が光学補償フィルムとして使用されている。

## 【0003】

このような光学補償フィルムとしては、例えば、ノーマリーホワイト型ねじれネマチック（TN）液晶表示装置に有用な、分子骨格の直線性と剛直性によって光学特性を制御できる、ポリイミドを用いた負の一軸性複屈折フィルム（例えば、特許文献1参照）や、フルオレン骨格を有するポリイミドを用いた負の一軸性複屈折フィルム（例えば、特許文献2参照）が開示されている。このようなポリイミド等の非液晶性ポリマー製フィルムは、例えば、薄膜でも十分な厚み方向位相差（Rth）を発現できることから、非常に有用とされている。

## 【0004】

この他にも、薄型の光学補償フィルムとして、従来から、液晶材料を使用した複屈折フィルムが製品化されている。液晶材料を使用した光学補償フィルムは、通常、異方性を示す配向膜上に液晶材料を含む塗工膜を形成し、前記塗工膜中の液晶材料を前記配向膜の配向方向に応じて配向させることによって形成できる。つまり、前記液晶材料の配向によって、複屈折性が付与されるのである。このような製造方法に使用される配向膜としては、例えば、延伸フィルムが開示されており（例えば、特許文献3参照）、前記延伸フィルム上に配置された液晶材料は、一般に、前記延伸フィルムの延伸方向に配向することが知られている。

## 【0005】

このように、光学補償フィルムとしては、様々な形成材料を使用した複屈折フィルムが実用化されている。そして、近年では、さらに、液晶表示装置の動作モード、液晶表示装置以外の各種画像表示への使用等、その目的に応じて、光学補償フィルムの光学特性（例えば、複屈折性）を適宜設定することが望まれている。そこで、光学特性のバリエーションを広範に設定する方法として、例えば、各種位相差フィルムを組合せ、これらを積層する方法がとられている。

【特許文献1】米国特許第5,344,916号公報

【特許文献2】米国特許第6,074,709号公報

【特許文献3】特許第2631015号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

各種フィルムの組合せの中でも、特に、本発明者らは、光学特性のバリエーションが広がり、種々の画像表示装置に適した光学特性を設定できるというメリットがあることを見出し、それぞれ異なる配向軸方向である複屈折フィルムを積層し、この積層位相差フィルムを光学補償フィルムとして使用することに着目した。しかしながら、複数の複屈折フィルムを積層するには、一般に、接着剤等を使用する必要があるため、光学特性が得られたとしても厚型となり、近年における画像表示装置の薄型化の要望に沿うことが困難となる。

## 【0007】

一方、複屈折性を示す延伸フィルムを、複屈折フィルムとしてだけでなく、配向膜とし

て兼用すれば、前記延伸フィルム上に、その配向性を利用して液晶化合物から形成された複屈折層を直接積層することができ、且つ、厚型化も回避することが考えられる。しかしながら、前述のように、液晶化合物は、延伸フィルムの延伸方向、すなわち延伸フィルム面内の屈折率の大きい軸方向に配向するため、延伸フィルムと複屈折層（液晶層）とが、同じ配向軸角度になってしまい、結果的には目的を達成できないという問題がある。

#### 【0008】

そこで、本発明の目的は、所望の光学特性を設定するために有用な位相差フィルムの提供であって、さらに詳しくは、例えば、光学補償フィルムと配向フィルムとを兼ね、その表面に、異なる配向方向の複屈折層を直接形成できる位相差フィルムの提供である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

前記目的を達成するために、本発明の位相差フィルムは、非液晶性ポリマーを含有し且つ前記非液晶性ポリマーが配向した、複屈性を示す位相差フィルムであって、前記位相差フィルムの少なくとも一方の表面が、前記位相差フィルムの内部と異なる配向方向であることを特徴とする。

#### 【0010】

また、本発明の位相差フィルムの製造方法は、複屈性を示すポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に偏光を照射して、前記ポリマーフィルムの偏光を照射した表面のみ、その配向方向を変化させることを特徴とする。

#### 【0011】

さらに、本発明の積層位相差フィルムは、配向フィルム表面に液晶化合物を含む塗工液を塗工して塗工膜を形成し、前記塗工膜に加熱処理を施して、前記液晶化合物を前記配向フィルムの配向方向に応じて配向させることによって複屈折層を形成する、配向フィルムと複屈折層とを含む積層位相差フィルムの製造方法であって、

前記配向フィルムが、本発明の位相差フィルムであって、前記位相差フィルムの配向方向が異なる表面に前記複屈折層を直接形成することによって、前記位相差フィルム内部の配向方向と前記複屈折層の配向方向とを異なる方向に設定することを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明者らは、接着剤等を使用すること無く、配向方向（配向軸方位）が異なる複数の位相差フィルムを直接積層することを目的として、鋭意研究を行った。その結果、前述のように、複屈性を示す位相差フィルムについて、その表面と内部とを異なる配向方向とすることによって、この位相差フィルム上に、異なる配向方向の位相差フィルムを直接形成できることを見出したのである。すなわち、前記位相差フィルムの内部と表面とは配向方向が異なるため、例えば、前記表面上に、直接、液晶層等を形成すれば、前記表面の配向方向に応じて前記液晶層の液晶化合物が配向する。したがって、下層の前記位相差フィルムと、液晶層とは異なる配向方向になるのである。このように、本発明の位相差フィルムによれば、従来の解決できなかった、異なる配向方向の位相差フィルムを積層し、且つ、厚型化を防止するという問題を解決できるため、薄型であり、且つ、様々な光学特性な積層位相差フィルムを提供でき、液晶表示装置をはじめとする各種画像表示装置の光学補償に極めて有用であると言える。なお、内部と表面とが異なる配向方向を有する前記位相差フィルムを「表面改質位相差フィルム」ともいう。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

本発明の表面改質位相差フィルムは、前述のように、非液晶性ポリマーを含有し且つ前記非液晶性ポリマーが配向した、複屈性を示す位相差フィルムであって、前記位相差フィルムの少なくとも一方の表面が、前記位相差フィルムの内部と異なる配向方向であることを特徴とする。このような表面改質位相差フィルムは、それ単独で位相差フィルムとして使用することもできるが、前述のような効果を奏することから、配向フィルムとして使用し、その表面に直接形成した複屈折層との積層体として、光学補償に供することが好まし

い。

【0014】

本発明の表面改質位相差フィルムにおいて、「表面」とは、外界に対する露出面のみを示すものではなく、前記位相差フィルムの内部とは「異なる配向方向」を示す領域であって、前記露出面をも含む領域を意味する。

【0015】

本発明の位相差フィルムは、その光学特性が、下記式 (I) ~ (III) のいずれかを示すことが好ましい。なお、下記式 (I) に示す負の一軸性位相差フィルムは「negative C-Plate」、下記式 (III) に示す正の一軸性位相差フィルムは「positive A-Plate」と呼ぶことができる。

【0016】

$$n_x = n_y > n_z \quad \dots (I)$$

$$n_x > n_y > n_z \quad \dots (II)$$

$$n_x > n_y = n_z \quad \dots (III)$$

前記式 (I) ~ (III) において、 $n_x$ 、 $n_y$  および  $n_z$  とは、それぞれ前記位相差フィルムにおける X 軸、Y 軸および Z 軸方向の屈折率を示し、前記 X 軸方向とは、前記位相差フィルムの面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Y 軸は、前記面内において前記 X 軸に対して垂直な軸方向であり、Z 軸は、前記 X 軸および Y 軸に垂直な厚み方向を示す (以下、同様)。

【0017】

前記非液晶性ポリマーとしては、例えば、耐熱性、耐薬品性、透明性に優れ、剛性にも富むことから、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリーールエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等のポリマーが好ましい。これらのポリマーは、いずれか一種類を単独で使用してもよいし、例えば、ポリアリーールエーテルケトンとポリアミドとの混合物のように、異なる官能基を持つ 2 種以上の混合物として使用してもよい。このような非液晶性ポリマーの分子量は、特に制限されないが、前記非液晶性ポリマーの分子量および濃度によって、前記粘度を調整できることから、粘度および濃度に応じて決定することができる。具体的には、重量平均分子量 (Mw) が、1,000 ~ 1,000,000 の範囲であることが好ましく、より好ましくは 2,000 ~ 500,000 の範囲である。

【0018】

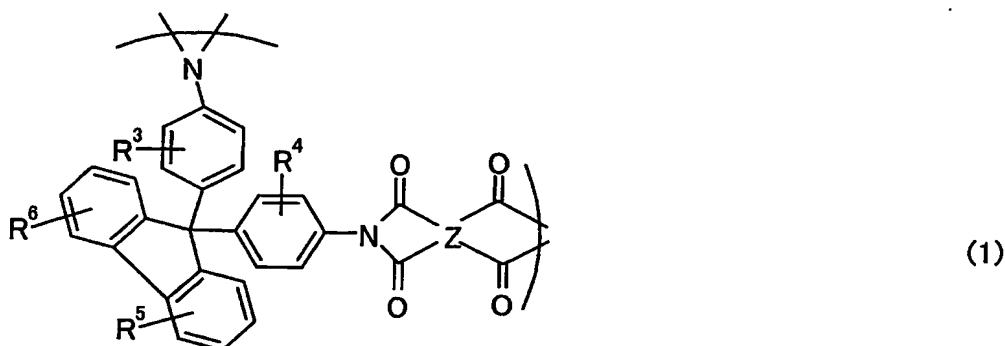
前記列挙されたポリマーの中でも、高透明性、高配向性、高延伸性であることから、ポリイミドが特に好ましい。

【0019】

前記ポリイミドとしては、例えば、面内配向性が高く、有機溶剤に可溶なポリイミドが好ましい。具体的には、例えば、特表 2000-511296 号公報に開示された、9,9-ビス(アミノアリーール)フルオレンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との縮合重合生成物を含み、下記式 (1) に示す繰り返し単位を 1 つ以上含むポリマーが使用できる。

【0020】

## 【化1】



前記式(1)中、 $R^3 \sim R^6$ は、水素、ハロゲン、フェニル基、1～4個のハロゲン原子または $C_1 \sim 10$ アルキル基で置換されたフェニル基、および $C_1 \sim 10$ アルキル基からなる群からそれぞれ独立に選択される少なくとも一種の置換基である。好ましくは、 $R^3 \sim R^6$ は、ハロゲン、フェニル基、1～4個のハロゲン原子または $C_1 \sim 10$ アルキル基で置換されたフェニル基、および $C_1 \sim 10$ アルキル基からなる群からそれぞれ独立に選択される少なくとも一種の置換基である。

## 【0021】

前記式(1)中、Zは、例えば、 $C_6 \sim 20$ の4価芳香族基であり、好ましくは、ピロメリット基、多環式芳香族基、多環式芳香族基の誘導体、または、下記式(2)で表される基である。

## 【0022】

## 【化2】



前記式(2)中、 $Z'$ は、例えば、共有結合、 $C(R^7)_2$ 基、CO基、O原子、S原子、 $SO_2$ 基、 $Si(C_2H_5)_2$ 基、または、 $NR^8$ 基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。また、wは、1から10までの整数を表す。 $R^7$ は、それぞれ独立に、水素または $C(R^9)_3$ である。 $R^8$ は、水素、炭素原子数1～約20のアルキル基、または $C_6 \sim 20$ アリール基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。 $R^9$ は、それぞれ独立に、水素、フッ素、または塩素である。

## 【0023】

前記多環式芳香族基としては、例えば、ナフタレン、フルオレン、ベンゾフルオレンまたはアントラセンから誘導される4価の基があげられる。また、前記多環式芳香族基の置換誘導体としては、例えば、 $C_1 \sim 10$ のアルキル基、そのフッ素化誘導体、およびFやCl等のハロゲンからなる群から選択される少なくとも一つの基で置換された前記多環式芳香族基があげられる。

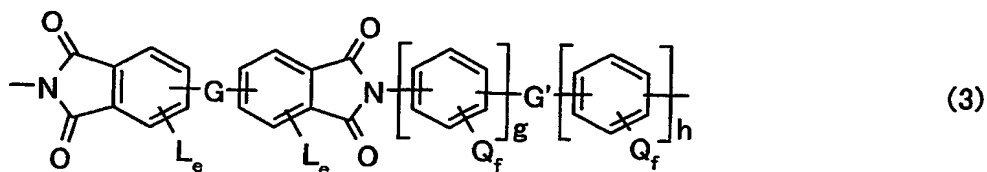
## 【0024】

この他にも、例えば、特表平8-511812号公報に記載された、繰り返し単位が下記一般式(3)または(4)で示されるホモポリマーや、繰り返し単位が下記一般式(5)で示されるポリイミド等があげられる。なお、下記式(5)のポリイミドは、下記式(3)のホモポリマーの好ましい形態である。

## 【0025】

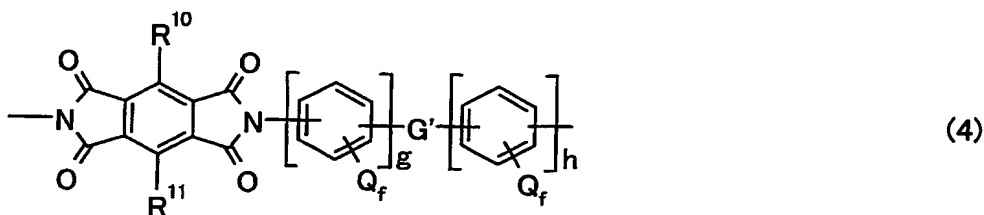


## 【化3】



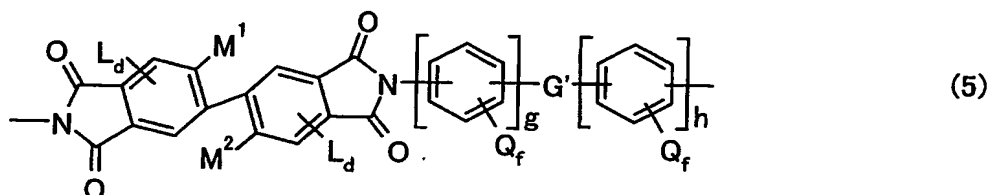
【0026】

## 【化4】



【0027】

## 【化5】



前記一般式(3)～(5)中、GおよびG'は、例えば、共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(ここで、Xは、ハロゲンである。)、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、および、N(CH<sub>3</sub>)基からなる群から、それぞれ独立して選択される基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0028】

前記式(3)および式(5)中、Lは、置換基であり、dおよびeは、その置換数を表す。Lは、例えば、ハロゲン、C<sub>1</sub>～3アルキル基、C<sub>1</sub>～3ハロゲン化アルキル基、フェニル基、または、置換フェニル基であり、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記置換フェニル基としては、例えば、ハロゲン、C<sub>1</sub>～3アルキル基、およびC<sub>1</sub>～3ハロゲン化アルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有する置換フェニル基があげられる。また、前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素があげられる。dは、0から2までの整数であり、eは、0から3までの整数である。

【0029】

前記式(3)～(5)中、Qは置換基であり、fはその置換数を表す。Qとしては、例えば、水素、ハロゲン、アルキル基、置換アルキル基、ニトロ基、シアノ基、チオアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アルキルエステル基、および置換アルキルエステル基からなる群から選択される原子または基であって、Qが複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。前記置換アルキル基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基があげられる。また前記置換アリール基としては、例えば、ハロゲン化アリール基があげられる。fは、0から4までの整数であり、gおよびhは、それぞれ0から3および1から3までの整数である。また、gおよびhは、1より大きいことが好ましい。

【0030】

前記式(4)中、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、水素、ハロゲン、フェニル基、置換フェニル基、

アルキル基、および置換アルキル基からなる群から、それぞれ独立に選択される基である。中でも、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン化アルキル基であることが好ましい。

#### 【0031】

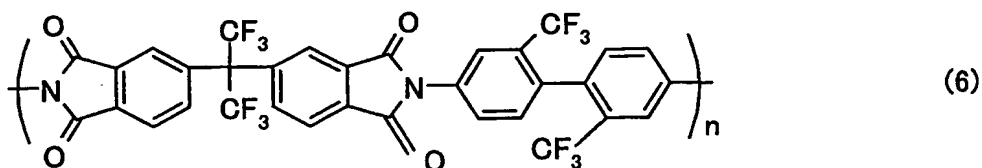
前記式(5)中、 $M^1$ および $M^2$ は、同一であるかまたは異なり、例えば、ハロゲン、 $C_1\sim 3$ アルキル基、 $C_1\sim 3$ ハロゲン化アルキル基、フェニル基、または、置換フェニル基である。前記ハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。また、前記置換フェニル基としては、例えば、ハロゲン、 $C_1\sim 3$ アルキル基、および $C_1\sim 3$ ハロゲン化アルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有する置換フェニル基があげられる。

#### 【0032】

前記式(3)に示すポリイミドの具体例としては、例えば、下記式(6)で表されるものがあげられる。

#### 【0033】

##### 【化6】



さらに、前記ポリイミドとしては、例えば、前述のような骨格(繰り返し単位)以外の酸二無水物やジアミンを、適宜共重合させたコポリマーがあげられる。

#### 【0034】

前記酸二無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物があげられる。前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物、2,2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等があげられる。

#### 【0035】

前記ピロメリト酸二無水物としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、3,6-ジフェニルピロメリト酸二無水物、3,6-ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3,6-ジプロモピロメリト酸二無水物、3,6-ジクロロピロメリト酸二無水物等があげられる。前記ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記ナフタレンテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロ-ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記複素環式芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピリジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。前記2,2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2,2'-ジプロモ-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ジクロロ-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等があげられる。

#### 【0036】

また、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物のその他の例としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,5,6-トリフルオロ-3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2'-ビ

ス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-2,2-ジフェニルプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-[4,4'-イソプロピリデン-ジ(p-フェニレンオキシ)]ビス(フタル酸無水物)、N,N-(3,4-ジカルボキシフェニル)-N-メチルアミン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジエチルシラン二無水物等があげられる。

#### 【0037】

これらの中でも、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、2,2'-置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、より好ましくは、2,2'-ビス(トリハロメチル)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、さらに好ましくは、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

#### 【0038】

前記ジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミンがあげられ、具体例としては、ベンゼンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、ナフタレンジアミン、複素環式芳香族ジアミン、およびその他の芳香族ジアミンがあげられる。

#### 【0039】

前記ベンゼンジアミンとしては、例えば、o-, m-およびp-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1,4-ジアミノ-2-フェニルベンゼンおよび1,3-ジアミノ-4-クロロベンゼンのようなベンゼンジアミンから成る群から選択されるジアミン等があげられる。前記ジアミノベンゾフェノンの例としては、2,2'-ジアミノベンゾフェノン、および3,3'-ジアミノベンゾフェノン等があげられる。前記ナフタレンジアミンとしては、例えば、1,8-ジアミノナフタレン、および1,5-ジアミノナフタレン等があげられる。前記複素環式芳香族ジアミンの例としては、2,6-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリジン、および2,4-ジアミノ-S-トリアジン等があげられる。

#### 【0040】

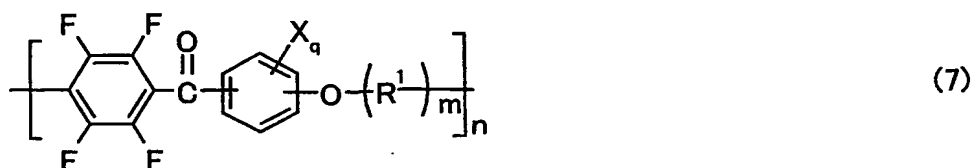
また、前記芳香族ジアミンとしては、これらの他に、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-(9-フルオレニリデン)-ジアニリン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',5,5'-テトラクロロベンジジン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等があげられる。

#### 【0041】

前記ポリエーテルケトンとしては、例えば、特開2001-49110号公報に記載された、下記一般式(7)で表されるポリアリールエーテルケトンがあげられる。

#### 【0042】

## 【化7】



前記式(7)中、Xは、置換基を表し、qは、その置換数を表す。Xは、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、低級アルコキシ基、または、ハロゲン化アルコキシ基であり、Xが複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。

## 【0043】

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、臭素原子、塩素原子およびヨウ素原子があげられ、これらの中でも、フッ素原子が好ましい。前記低級アルキル基としては、例えば、C<sub>1</sub>~6の直鎖または分岐鎖の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはC<sub>1</sub>~4の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、および、tert-ブチル基が好ましく、特に好ましくは、メチル基およびエチル基である。前記ハロゲン化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基等の前記低級アルキル基のハロゲン化物があげられる。前記低級アルコキシ基としては、例えば、C<sub>1</sub>~6の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基が好ましく、より好ましくはC<sub>1</sub>~4の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、および、tert-ブトキシ基が、さらに好ましく、特に好ましくはメトキシ基およびエトキシ基である。前記ハロゲン化アルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基等の前記低級アルコキシ基のハロゲン化物があげられる。

## 【0044】

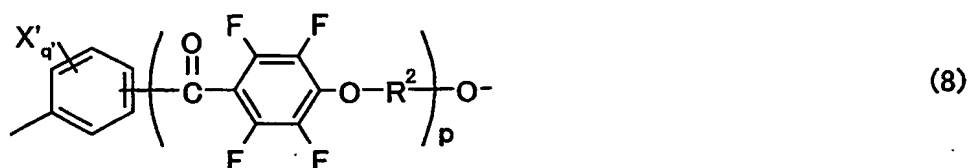
前記式(7)中、qは、0から4までの整数である。前記式(7)においては、q=0であり、かつ、ベンゼン環の両端に結合したカルボニル基とエーテルの酸素原子とが互いにパラ位に存在することが好ましい。

## 【0045】

また、前記式(7)中、R<sup>1</sup>は、下記式(8)で表される基であり、mは、0または1の整数である。

## 【0046】

## 【化8】



前記式(8)中、X'は置換基を表し、例えば、前記式(7)におけるXと同様である。前記式(8)において、X'が複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。q'は、前記X'の置換数を表し、0から4までの整数であって、q'=0が好ましい。また、pは、0または1の整数である。

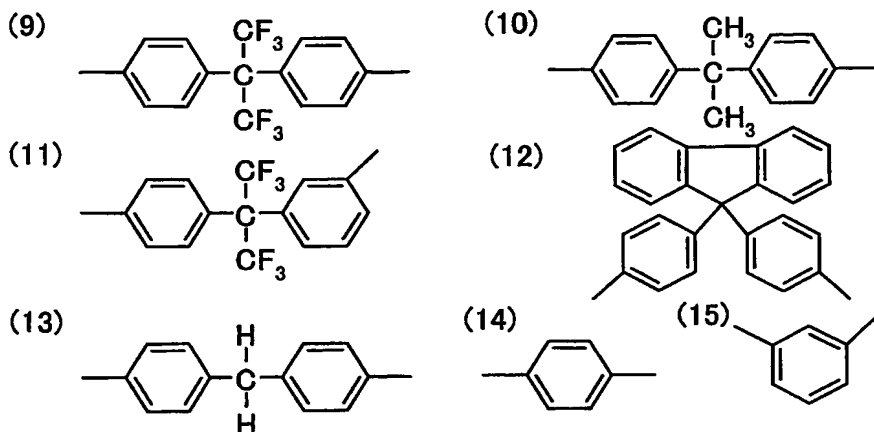
## 【0047】

前記式(8)中、R<sup>2</sup>は、2価の芳香族基を表す。この2価の芳香族基としては、例えば、o-、m-もしくはp-フェニレン基、または、ナフタレン、ビフェニル、アントラセン、o-、m-もしくはp-テルフェニル、フェナントレン、ジベンゾフラン、ビフェニルエーテル、もしくは、ビフェニルスルホンから誘導される2価の基等があげられる。これらの2価の芳香族基において、芳香族に直接結合している水素が、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基で置換されてもよい。これらの中でも、前記R<sup>2</sup>として

は、下記式(9)～(15)からなる群から選択される芳香族基が好ましい。

【0048】

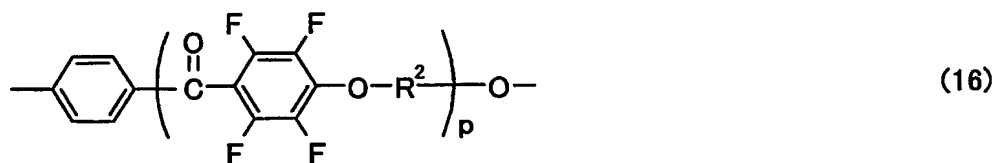
【化9】



前記式(7)中、前記 $R^1$ としては、下記式(16)で表される基が好ましく、下記式(16)において、 $R^2$ および $p$ は前記式(8)と同義である。

【0049】

【化10】



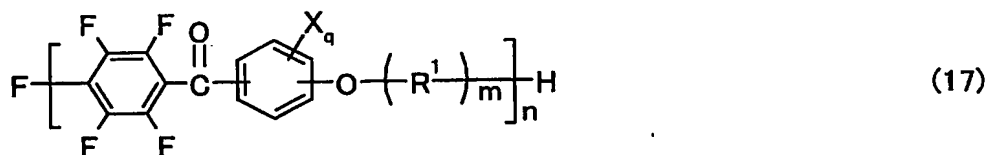
さらに、前記式(7)中、 $n$ は重合度を表し、例えば、2～5000の範囲であり、好ましくは、5～500の範囲である。また、その重合は、同じ構造の繰り返し単位からなるものであってもよく、異なる構造の繰り返し単位からなるものであってもよい。後者の場合には、繰り返し単位の重合形態は、ブロック重合であってよいし、ランダム重合でもよい。

【0050】

さらに、前記式(7)で示されるポリアリールエーテルケトン末端は、 $p$ -テトラフルオロベンゾイレン基側がフッ素であり、オキシアルキレン基側が水素原子であることが好ましく、このようなポリアリールエーテルケトンは、例えば、下記一般式(17)で表すことができる。なお、下記式において、 $n$ は前記式(7)と同様の重合度を表す。

【0051】

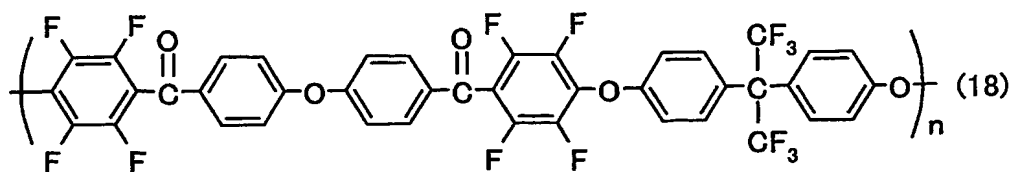
【化11】



前記式(7)で示されるポリアリールエーテルケトンの具体例としては、下記式(18)～(21)で表されるもの等があげられ、下記各式において、 $n$ は、前記式(7)と同様の重合度を表す。

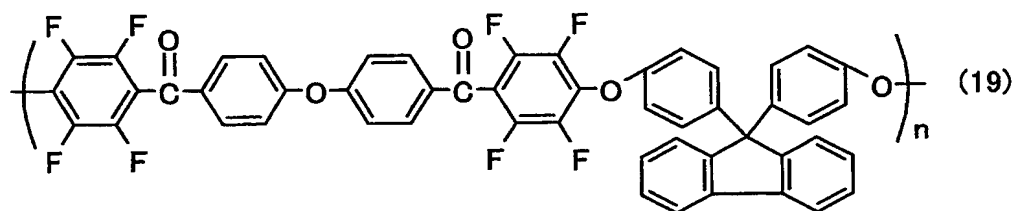
【0052】

【化12】



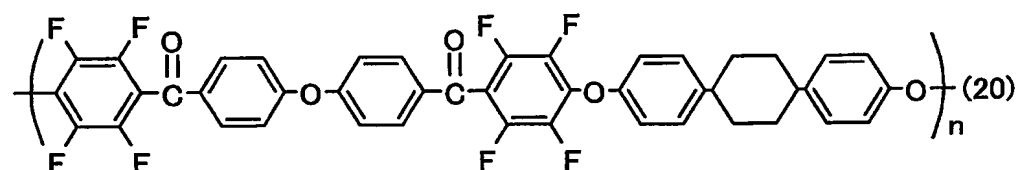
【0053】

【化13】



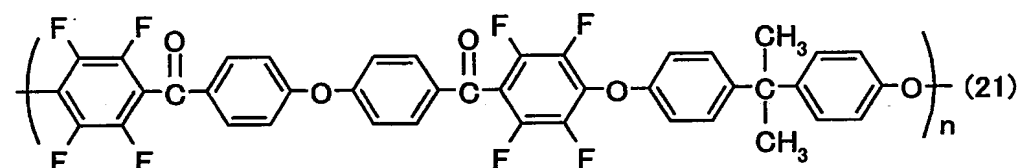
【0054】

【化14】



【0055】

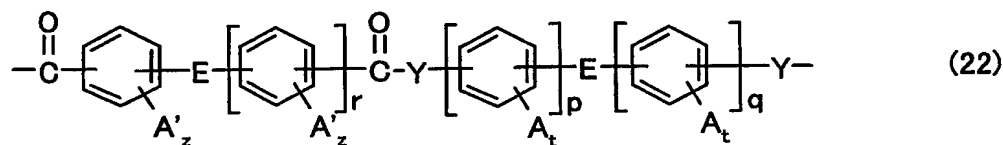
【化15】



また、これらの他に、前記ポリアミドまたはポリエステルとしては、例えば、特表平10-508048号公報に記載されるポリアミドやポリエステルがあげられ、それらの繰返し単位は、例えば、下記一般式(22)で表すことができる。

【0056】

【化16】



前記式(22)中、Yは、OまたはNHである。また、Eは、例えば、共有結合、C<sub>2</sub>アルキレン基、ハロゲン化C<sub>2</sub>アルキレン基、CH<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基(ここで、Xはハロゲンまたは水素である。)、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(R)<sub>2</sub>基、および、N(R)基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。前記Eにおいて、Rは、C<sub>1</sub>~<sub>3</sub>アルキル基およびC<sub>1</sub>~<sub>3</sub>ハロゲン化アルキル基の少なくとも一種であり、カルボニル官能基またはY基に対してメタ位またはパラ位にある。

【0057】

また、前記(22)中、AおよびA'は、置換基であり、tおよびzは、それぞれの置

換数を表す。また、 $p$  は、0 から 3 までの整数であり、 $q$  は、1 から 3 までの整数であり、 $r$  は、0 から 3 までの整数である。

【0058】

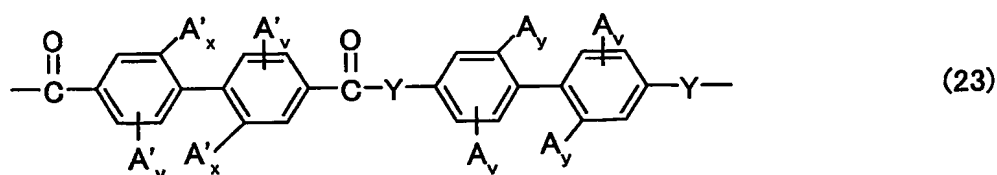
前記 A は、例えば、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim 3$  アルキル基、 $C_1 \sim 3$  ハロゲン化アルキル基、OR（ここで、R は、前記定義のものである。）で表されるアルコキシ基、アリール基、ハロゲン化等による置換アリール基、 $C_1 \sim 9$  アルコシカルボニル基、 $C_1 \sim 9$  アルキルカルボニルオキシ基、 $C_1 \sim 12$  アリールオキシカルボニル基、 $C_1 \sim 12$  アリールカルボニルオキシ基およびその置換誘導体、 $C_1 \sim 12$  アリールカルバモイル基、ならびに、 $C_1 \sim 12$  アリールカルボニルアミノ基およびその置換誘導体からなる群から選択され、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記 A' は、例えば、ハロゲン、 $C_1 \sim 3$  アルキル基、 $C_1 \sim 3$  ハロゲン化アルキル基、フェニル基および置換フェニル基からなる群から選択され、複数の場合、それぞれ同一であるかまたは異なる。前記置換フェニル基のフェニル環上の置換基としては、例えば、ハロゲン、 $C_1 \sim 3$  アルキル基、 $C_1 \sim 3$  ハロゲン化アルキル基およびこれらの組合せがあげられる。前記  $t$  は、0 から 4 までの整数であり、前記  $z$  は、0 から 3 までの整数である。

【0059】

前記式 (22) で表されるポリアミドまたはポリエステルの繰り返し単位の中でも、下記一般式 (23) で表されるものが好ましい。

【0060】

【化 17】



前記式 (23) 中、A、A' および Y は、前記式 (22) で定義したものであり、 $v$  は 0 から 3 の整数、好ましくは、0 から 2 の整数である。 $x$  および  $y$  は、それぞれ 0 または 1 であるが、共に 0 であることはない。

【0061】

また、前記非液晶性ポリマーは、前述のようなポリアミド等のポリマー以外に、例えば、液晶性化合物の重合体であってもよい。具体的には後述するが、例えば、液晶化合物を含むフィルムを準備し、前記液晶化合物を液晶相状態で配向させ、その配向状態を維持したまま重合させれば、前記フィルムは、重合体を含むフィルムとなる。そして、前記重合体は、その構成材料である液晶性の化合物とは異なり、重合によって非液晶性を示すのである。このため、前記非液晶性ポリマーとして、液晶性化合物の重合体があげられるのである。

【0062】

前記液晶性化合物としては、重合可能な化合物であれば特に制限されない。具体例としては、例えば、ネマチック相を示す液晶化合物、ディスコチック相を示す液晶化合物、コレステリック相を示す液晶化合物等があげられる。また液晶性化合物の分子形状も特に制限されず、棒状 (rod-like) や円盤状 (discotic) 等があげられる。特に、得られるポリマーフィルムにおける分子配列を傾斜配向とする場合には、例えば、前記棒状液晶性化合物を使用することが好ましい。

【0063】

このような本発明の表面改質位相差フィルムは、例えば、前述のような、複屈折性を示すポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に偏光を照射して、前記ポリマーフィルムの偏光を照射した表面のみ、その配向方向を変化させることを特徴とする、本発明の製造方法によって製造できる。なお、前記位相差フィルムの少なくとも一方の表面が、前記位相差フィルムの内部と異なる配向方向に設定できる方法であれば、本発明の製造方法には限定

されない。

#### 【0064】

本発明の製造方法の一例について、以下に説明するが、この例には限定されない。まず、複屈折性を示すポリマーフィルムを準備する。前記ポリマーフィルムは、次工程の説明で述べるように、表面に偏光照射することによって、前記表面のみの配向方向を変化できるものであれば、特に制限されないが、例えば、非液晶性ポリマーを含むフィルムであることが好ましい。

#### 【0065】

前記ポリマーフィルムの厚みは、例えば、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。また、その光学特性が、前述と同様に、下記式 (I) ～ (III) のいずれかを示すことが好ましい。

#### 【0066】

$$n_x = n_y > n_z \quad \dots (I)$$

$$n_x > n_y > n_z \quad \dots (II)$$

$$n_x > n_y = n_z \quad \dots (III)$$

前記ポリマーフィルムの調製方法は、特に制限されないが、前記非液晶性ポリマーが、例えば、前述のようなポリイミド等の場合、非液晶性ポリマーを含む塗工液を基材表面に塗工して形成された複屈折層が使用できる。前記非液晶性ポリマーであれば、その性質上、前記基材の配向の有無に関わらず面配向、すなわち、前記塗工膜が、例えば、乾燥によって膜厚方向に収縮し、分子配向に異方性が生じる現象が生じるため、前記複屈折層は、前記式 (I) に示す負の一軸性の光学特性を示すのである。前記複屈折層は、前記基材から剥離して単独で使用してもよいし、基材との積層体として使用してもよい。

#### 【0067】

前記ポリマーは、例えば、加熱溶融方法によって、前記基材上に塗工してもよいが、例えば、製造効率や光学異方性制御の点から、前記非液晶性ポリマーを溶剤に溶解または分散させたポリマー液を塗工する方法が好ましい。また、塗工処理は、例えば、スピンコート法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等の従来公知の方法を適宜採用できる。

#### 【0068】

前記溶媒としては、特に制限されないが、例えば、塩化メチレン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を適宜使用できる。前記ポリマー液は、例えば、粘度の点から、溶媒100重量部に対して、非液晶性ポリマーを5～50重量部混合することが好ましく、より好ましくは10～40重量部である。また、前記ポリマー液は、必要に応じて、さらに、安定剤、可塑剤、金属類等の種々の添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0069】

前記塗工液を基材に塗工した後は、例えば、自然乾燥や加熱乾燥処理を施してもよく、このような乾燥処理によって、前記基材上に前記ポリマーを固定化し、前記複屈折層を形成することもできる。前記加熱乾燥処理の条件は、例えば、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。

#### 【0070】

また、前記複屈折性を示すポリマーフィルムとしては、前記複屈折層をさらに延伸または収縮させたものを使用することもできる。このように延伸または収縮させれば、さらに面内の屈折率 ( $n_x$ 、 $n_y$ ) に差が生じるため、前記複屈折層の光学特性を、負の一軸性から、前記式 (II) に示す負の二軸性に変化できるのである。このような複屈折層の厚みは、例えば、例えば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

#### 【0071】

前記複屈折層に延伸または収縮処理を施す場合、処理前の複屈折層は、例えば、下記式で表される複屈折率 ( $\Delta n$ ) が、0.01以上であることが好ましく、より好ましくは0



0.2~0.2であり、特に好ましくは0.03~0.1である。

【0072】

$$\Delta n = n_x - n_z$$

前記式において、 $n_x$ および $n_z$ は、それぞれ前記複屈折層におけるX軸およびZ軸方向の屈折率を示し、前記X軸方向とは、前記複屈折層の面内において最大の屈折率を示す軸方向であり、Z軸は、前記X軸に垂直な厚み方向を示す。

【0073】

前記延伸処理は、例えば、自由端一軸延伸、固定端一軸延伸、逐次一軸延伸や、逐次二軸延伸、同時二軸延伸、斜め延伸等、種々の方法が採用できる。また、延伸の程度は、特に制限されず、所望の光学特性に応じて決定することができる。前記処理前の複屈折層の厚みは、例えば、0.1~100 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.5~50 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは2~10 $\mu\text{m}$ である。一方、延伸処理後の複屈折層の厚みは、例えば、0.05~100 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.25~50 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ である。

【0074】

また、収縮処理の場合、例えば、基材の寸法を変化させて、これに伴い前記複屈折層を収縮させる方法や、予め、前記基材に収縮性を付与する方法等があげられ、例えば、延伸機等を利用して収縮率を制御することも可能である。

【0075】

一方、前記非液晶性ポリマーが、例えば、前述のような液晶化合物の重合体等の場合、例えば、配向フィルム表面に、液晶性化合物を含む塗工液を塗工して塗工膜を形成し、前記塗工膜に加熱処理を施して前記液晶化合物を前記配向フィルムの配向方向に応じて配向させた後、前記液晶化合物を重合させることによって複屈折層を調製する。この配向フィルム上に形成された前記複屈折層を、前記複屈折性を示すポリマーフィルムとして使用できる。このように前記液晶性化合物を用いれば、液晶性を示すため、液晶相の状態に配向させることができ、かつ、さらに前記化合物間を重合等させることによって前記配向を固定できる。そして、使用する化合物自体は液晶性であっても、前記重合固定によって、形成されたポリマーは非液晶性となるのである。このため、形成された複屈折層は、液晶相のような配向構造をとるが、液晶分子から構成されていないため、例えば、液晶分子に特有の、温度変化による液晶相、ガラス相、結晶相への変化が起きることもない。したがって、その配向構造が温度変化に影響されない、極めて安定性に優れた層となる。

【0076】

このような液晶化合物の重合体を含む前記ポリマーフィルムは、例えば、使用する液晶化合物の種類等によって、その光学特性を適宜設定することができる。中でも、ネマチック層を示す棒状液晶等の液晶化合物を使用すれば、前記式(III)に示す光学特性を示すポリマーフィルムを得ることができる。

【0077】

前記液晶化合物は、例えば、特定の温度範囲で液晶相を発現することから、前記塗工膜の加熱処理条件は、使用する液晶化合物の種類に応じて適宜決定することが好ましい。また、加熱処理後は、前記液晶性化合物の配向状態を固定化するために、急冷処理を施してもよい。

【0078】

前記塗工液における液晶性化合物の含有量は、例えば、溶媒100重量部に対して10~50重量部、好ましくは20~30重量部であり、溶剤は、前述と同様に従来公知のものが使用できる。また、前記塗工膜は、必要に応じて、さらに、前述のような種々の添加剤や、重合剤、架橋剤等を含んでもよい。

【0079】

続いて、前記複屈折性を示すポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に偏光を照射する。これによって、前記ポリマーフィルムの表面のみについて配向方向を変化させ、前記ポリマーフィルム内部と表面とを異なる配向方向に設計できるのである。

## 【0080】

偏光によって配向方向を変化できる理由は定かではないが、偏光照射によるポリマーの分解によって、異方性が付与できると考えられる（例えば、Liquid Crystals 26, 575-580(1999)参照）。具体的に説明すると、前記ポリマーフィルム表面への偏光照射により、その偏光方向にある前記ポリマーフィルムの構成成分（ポリマー）が選択的に分解される。このため、ポリマーフィルムの表面においてのみ、前記偏光方向の屈折率が小さくなるのである。すなわち、前記ポリマーフィルム表面のみにおいて、前記偏光方向の屈折率が相対的小さくなり、一方、前記偏光方向に対して90°方向の屈折率が相対的に大きくなり、屈折率に異方性が生じる。

## 【0081】

前記偏光としては、例えば、紫外線偏光、好ましくは200～400nmの紫外線偏光である。また、直線偏光、楕円偏光が好ましく、紫外線直線偏光が特に好ましい。

## 【0082】

以上のような製造方法によって、複屈折性を示す位相差フィルムの少なくとも一方の表面が、前記位相差フィルムの内部と異なる配向方向となった本発明の表面改質位相差フィルムを得ることができる。このような位相差フィルムは、例えば、そのまま単独で位相差フィルムとして使用することもできるが、前述のように、配向フィルムとして使用できる。特に、その性質上、配向フィルムと位相差フィルムとを兼ねるフィルムとして、複数の位相差フィルムを含む積層位相差フィルムに適用できる。

## 【0083】

つぎに、本発明の積層位相差フィルムの製造方法は、配向フィルム表面に液晶化合物を含む塗工液を塗工して塗工膜を形成し、前記塗工膜に加熱処理を施して、前記液晶化合物を前記配向フィルムの配向方向に応じて配向させることによって複屈折層を形成する、配向フィルムと複屈折層とを含む積層位相差フィルムの製造方法であって、前記配向フィルムが、本発明の表面改質位相差フィルムであって、前記表面改質位相差フィルムの配向方向が異なる表面に前記複屈折層を直接形成することによって、前記表面改質位相差フィルム内部の配向方向と前記複屈折層の配向方向とを異なる方向に設定することを特徴とする。この本発明の積層位相差フィルムの製造方法の一例について、以下に説明するが、本発明の製造方法は、前記本発明の表面改質位相差フィルムを配向フィルムとして使用すること自体が特徴であって、その他の構成は、特に制限されない。

## 【0084】

本発明において、前記液晶化合物としては、配向フィルムの配向方向に応じて配向し、形成された液晶層が複屈折性を有するものであれば特に制限されず、従来公知の種々の液晶性化合物が使用できる。具体例としては、例えば、ネマチック相を示す液晶性化合物、ディスコチック相を示す液晶性化合物、コレステリック相を示す液晶性化合物等があげられ、また、モノマー（液晶低分子化合物）であってもポリマー（液晶高分子化合物）であってもよい。

## 【0085】

前記塗工液は、前記液晶性化合物の他に、例えば、前述のような添加剤、架橋剤、重合剤等を含んでもよい。また、前記塗工液の塗工方法、乾燥条件、加熱処理等も、前述と同様に従来公知の方法によって行うことができる。また、液晶化合物が重合性モノマーの場合には、例えば、光重合や、熱重合などによって重合させ、その配向を固定化してもよい。

## 【0086】

特に前記式(II)に示す光学特性を示し、且つ、後述するポリイミド等のポリマーを使用した位相差フィルムが、例えば、VAモードやOCBモード用の光学補償フィルムとして、本発明者らに開発されているが（別途出願済み：特願2002-014529）、このようなフィルムを用いて本発明の表面改質位相差フィルムを製造し、これを前記配向フィルムとすれば、さらに薄型であり、且つ、より一層良好な光学補償フィルムが得られる。

## 【0087】

このようにして、配向フィルムを兼ねる本発明の表面改質位相差フィルム上に、その表面の配向方向に応じた複屈折層をさらに形成することによって、前記表面改質位相差フィルムと前記複屈折層との配向方向が異なる、すなわち、遅相軸方位が異なる積層位相差フィルムを製造することができる。このように、本発明の表面改質位相差フィルムと前記複屈折層とが直接積層された本発明の積層位相差フィルムは、厚みが薄く、かつ、それぞれの層が異なる配向方向を有する。また、設定できる光学特性のバリエーションも極めて広がることから、光学分野において極めて有用な製造方法であると言える。

## 【0088】

つぎに、本発明の光学フィルムは、本発明の表面改質位相差フィルムまたは積層位相差フィルムの少なくとも一方を含むことを特徴としている。この光学フィルムは、前記いずれかのフィルムを含んでいればよく、それ以外の構成や構造については何ら制限されず、例えば、さらに、従来公知の種々の光学層を含んでいてもよい。前記光学層としては、特に制限されないが、例えば、偏光素子、各種位相差板、拡散制御フィルム、輝度向上フィルム、反射板、半透過反射板等、各種画像表示装置に使用される従来公知の各種光学層があげられる。これらの光学層は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよく、また、一層でもよいし、二層以上を積層してもよい。

## 【0089】

前記偏光素子は、例えば、偏光子のみでもよいし、前記偏光子の少なくとも一方の表面に透明保護層が積層された偏光板であってもよい。前記透明保護層は、前記偏光子の両側に積層してもよいし、いずれか一方の面のみに積層してもよい。また、両面に積層する場合には、例えば、同じ種類の透明保護層を使用しても、異なる種類の透明保護層を使用してもよい。また、前記偏光子の表面に、透明保護層を兼ねるフィルムとして、本発明の光学フィルムを積層してもよい。本発明の積層位相差フィルムを使用する場合、表面改質された位相差フィルムと複屈折層のいずれが偏光素子と対向してもよいが、前記複屈折層が対向するように積層することが好ましい。

## 【0090】

本発明の表面改質位相差フィルムや積層位相差フィルムと偏光素子、また、偏光子と透明保護層とは、例えば、従来公知の接着剤や粘着剤を介して積層する等、一般的な方法により行うことができる。また、前記積層位相差フィルムと偏光素子とは、前記接着剤等によって接着するのみでもよい。また、この他にも、例えば、前記偏光子を基板として、前記偏光子上に、直接、本発明の表面改質位相差フィルムを形成することも可能である。

## 【0091】

前記偏光子（偏光フィルム）としては、特に制限されず、例えば、従来公知の方法により、ポリビニルアルコール系フィルム等の各種フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて染色し、架橋、延伸、乾燥することによって調製したもの等が使用できる。この中でも、自然光を入射させると直線偏光を透過するフィルムが好ましく、光透過率や偏光度に優れるものが好ましい。前記二色性物質を吸着させる各種フィルムとしては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）系フィルム、部分ホルマール化PVA系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム、セルロース系フィルム等の親水性高分子フィルム等があげられ、これらの他にも、例えば、PVAの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等のポリエー配向フィルム等も使用できる。これらの中でも、好ましくはPVA系フィルムである。また、前記偏光フィルムの厚みは、通常、1～80  $\mu\text{m}$ の範囲であるが、これには限定されない。

## 【0092】

前記保護層としては、特に制限されず、従来公知の透明フィルムを使用できるが、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性などに優れるものが好ましい。このような透明保護層の材質の具体例としては、トリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂や、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエーテルスルホン系、ポリスルホン系、ポリスチレン系、ポリノルボルネン系、ポリオレフ

イン系、アクリル系、アセテート系等の透明樹脂等があげられる。また、前記アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂等もあげられる。この中でも、偏光特性や耐久性の点から、表面をアルカリ等でケン化処理したTACフィルムが好ましい。

#### 【0093】

また、前記保護層としては、特開2001-343529号公報(WO01/37007)に記載のポリマーフィルムがあげられる。このポリマー材料としては、例えば、側鎖に置換または非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂と、側鎖に置換または非置換のフェニル基ならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が使用でき、例えば、イソプテンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体と、アクリロニトリル・スチレン共重合体とを有する樹脂組成物があげられる。なお、前記ポリマーフィルムは、例えば、前記樹脂組成物の押出成形物であってもよい。

#### 【0094】

また、前記保護層は、例えば、色付きが無いことが好ましい。具体的には、下記式で表されるフィルム厚み方向の位相差値(Rth)が、 $-90\text{ nm} \sim +75\text{ nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $-80\text{ nm} \sim +60\text{ nm}$ であり、特に好ましくは $-70\text{ nm} \sim +45\text{ nm}$ の範囲である。前記位相差値が $-90\text{ nm} \sim +75\text{ nm}$ の範囲であれば、十分に保護フィルムに起因する偏光素子の着色(光学的な着色)を解消できる。なお、下記式において、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ は、前述と同様であり、 $d$ は、その膜厚を示す。

$$Rth = [[(n_x + n_y) / 2] - n_z] \cdot d$$

また、前記透明保護層は、さらに光学補償機能を有するものでもよい。このように光学補償機能を有する透明保護層としては、例えば、液晶セルにおける位相差に基づく視認角の変化が原因である、着色等の防止や、良視認の視野角の拡大等を目的とした公知のものが使用できる。具体的には、例えば、前述した透明樹脂を一軸延伸または二軸延伸した各種延伸フィルムや、液晶ポリマー等の配向フィルム、透明基材上に液晶ポリマー等の配向層を配置した積層体等があげられる。これらの中でも、良視認の広い視野角を達成できることから、前記液晶ポリマーの配向フィルムが好ましく、特に、ディスコチック系やネマチック系の液晶ポリマーの傾斜配向層から構成される光学補償層を、前述のトリアセチルセルロースフィルム等で支持した光学補償位相差板が好ましい。このような光学補償位相差板としては、例えば、富士写真フィルム株式会社製「WVフィルム」等の市販品があげられる。なお、前記光学補償位相差板は、前記位相差フィルムやトリアセチルセルロースフィルム等のフィルム支持体を2層以上積層させることによって、位相差等の光学特性を制御したものでもよい。

#### 【0095】

前記透明保護層の厚みは、特に制限されず、例えば、位相差や保護強度等に応じて適宜決定できるが、通常、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $5 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0096】

前記透明保護層は、例えば、偏光フィルムに前記各種透明樹脂を塗布する方法、前記偏光フィルムに前記透明樹脂製フィルムや前記光学補償位相差板等を積層する方法等の従来公知の方法によって適宜形成でき、また市販品を使用することもできる。

#### 【0097】

また、前記透明保護層は、さらに、例えば、ハードコート処理、反射防止処理、スティッキングの防止や拡散、アンチグレア等を目的とした処理等が施されたものでもよい。前記ハードコート処理とは、偏光素子表面の傷付き防止等を目的とし、例えば、前記透明保護層の表面に、硬化型樹脂から構成される、硬度や滑り性に優れた硬化被膜を形成する処理である。前記硬化型樹脂としては、例えば、シリコン系、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系等の紫外線硬化型樹脂等が使用でき、前記処理は、従来公知の方法によって行うことができる。スティッキングの防止は、隣接する層との密着防止を目的とする。前記反射防止処理とは、偏光素子表面での外光の反射防止を目的とし、従来公知の反射防止層

等の形成により行うことができる。

#### 【0098】

前記アンチグレア処理とは、偏光素子表面において外光が反射することによる、偏光素子透過光の視認妨害を防止すること等を目的とし、例えば、従来公知の方法によって、前記透明保護層の表面に、微細な凹凸構造を形成することによって行うことができる。このような凹凸構造の形成方法としては、例えば、サンドブラスト法やエンボス加工等による粗面化方式や、前述のような透明樹脂に透明微粒子を配合して前記透明保護層を形成する方式等があげられる。

#### 【0099】

前記透明微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等があげられ、この他にも導電性を有する無機系微粒子や、架橋または未架橋のポリマー粒状物等から構成される有機系微粒子等を使用することもできる。前記透明微粒子の平均粒径は、特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。また、前記透明微粒子の配合割合は、特に制限されないが、一般に、前述のような透明樹脂100重量部あたり2～70重量部の範囲が好ましく、より好ましくは5～50重量部の範囲である。

#### 【0100】

前記透明微粒子を配合したアンチグレア層は、例えば、透明保護層そのものとして使用することもでき、また、透明保護層表面に塗工層等として形成されてもよい。さらに、前記アンチグレア層は、偏光素子透過光を拡散して視角を拡大するための拡散層（視覚補償機能等）を兼ねるものであってもよい。

#### 【0101】

なお、前記反射防止層、スティッキング防止層、拡散層、アンチグレア層等は、前記透明保護層とは別個に、例えば、これらの層を設けたシート等から構成される光学層として、偏光素子に積層してもよい。

#### 【0102】

前述のように構成物の積層は、特に制限されず、従来公知の方法によって行うことができる。使用する粘着剤や接着剤等の種類は、前記各構成物の材質等によって適宜決定できる。前記接着剤としては、例えば、アクリル系、ビニルアルコール系、シリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系等のポリマー製接着剤や、ゴム系接着剤等があげられる。また、グルタルアルデヒド、メラミン、シュウ酸等のビニルアルコール系ポリマーの水溶性架橋剤等から構成される接着剤等も使用できる。前述のような粘着剤、接着剤は、例えば、湿度や熱の影響によっても剥がれ難く、光透過率や偏光度にも優れる。具体的には、前記偏光子がPVA系フィルムの場合、例えば、接着処理の安定性等の点から、PVA系接着剤が好ましい。これらの接着剤や粘着剤は、例えば、そのまま偏光子や透明保護層の表面に塗布してもよいし、前記接着剤や粘着剤から構成されたテープやシートのような層を前記表面に配置してもよい。また、例えば、水溶液として調製した場合、必要に応じて、他の添加剤や、酸等の触媒を配合してもよい。なお、前記接着剤を塗布する場合は、例えば、前記接着剤水溶液に、さらに、他の添加剤や、酸等の触媒を配合してもよい。このような接着層の厚みは、特に制限されないが、例えば、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ であり、好ましくは $10 \sim 300 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $20 \sim 100 \text{ nm}$ である。特に限定されず、例えば、アクリル系ポリマーやビニルアルコール系ポリマー等の接着剤等を使用した従来公知の方法が採用できる。また、湿度や熱等によっても剥がれにくく、光透過率や偏光度に優れる偏光素子を形成できることから、さらに、グルタルアルデヒド、メラミン、シュウ酸等のPVA系ポリマーの水溶性架橋剤を含む接着剤が好ましい。これらの接着剤は、例えば、その水溶液を前記各構成物表面に塗工し、乾燥すること等によって使用できる。前記水溶液には、例えば、必要に応じて、他の添加剤や、酸等の触媒も配合できる。これらの中でも、前記接着剤としては、PVAフィルムとの接着性に優れる点から、PVA系接着剤が好ましい。

#### 【0103】

また、前記位相差板としては、例えば、ポリマーフィルムを一軸延伸または二軸延伸したもの、Z軸配向処理したもの、液晶性高分子の塗工膜等があげられる。前記拡散制御フィルムとしては、例えば、拡散、散乱、屈折を利用したフィルムがあげられ、これらは、例えば、視野角の制御や、解像度に関わるギラツキや散乱光の制御等に使用することができる。前記輝度向上フィルムとしては、例えば、コレステリック液晶の選択反射と $1/4$ 波長板( $\lambda/4$ 板)とを用いた輝度向上フィルムや、偏光方向による異方性散乱を利用した散乱フィルム等が使用できる。また、前記光学フィルムは、例えば、ワイヤーグリッド型偏光子を含んでいてもよい。

#### 【0104】

つぎに、本発明の光学フィルムの例として、さらに反射板を含む反射型偏光板、さらに半透過反射板を含む半透過型反射型偏光板についてそれぞれ説明する。

#### 【0105】

前記反射型偏光板は、通常、液晶セルの裏側に配置され、視認側(表示側)からの入射光を反射させて表示するタイプの液晶表示装置(反射型液晶表示装置)等に使用できる。このような反射型偏光板は、例えば、バックライト等の光源の内蔵を省略できるため、液晶表示装置の薄型化を可能にする等の利点を有する。

#### 【0106】

前記反射型偏光板は、例えば、本発明の表面改質位相差フィルムや積層位相差フィルムの片面に、金属等から構成される反射板を形成する方法等、従来公知の方法によって作製できる。具体的には、例えば、前記偏光板における透明保護層の片面(露出面)を、必要に応じてマット処理し、前記面に、アルミニウム等の反射性金属からなる金属箔や蒸着膜を反射板として形成した反射型偏光板等があげられる。

#### 【0107】

また、前述のように各種透明樹脂に微粒子を含有させて表面を微細凹凸構造とした透明保護層の上に、その微細凹凸構造を反映させた反射板を形成した、反射型偏光板等もあげられる。その表面が微細凹凸構造である反射板は、例えば、入射光を乱反射により拡散させ、指向性やギラギラした見栄えを防止し、明暗のムラを抑制できるという利点を有する。このような反射板は、例えば、前記透明保護層の凹凸表面に、真空蒸着方式、イオンプレーティング方式、スパッタリング方式等の蒸着方式やメッキ方式等、従来公知の方法により、直接、前記金属箔や金属蒸着膜として形成することができる。

#### 【0108】

また、前述のように偏光板の透明保護層に前記反射板を直接形成する方式に代えて、反射板として、前記透明保護フィルムのような適当なフィルムに反射層を設けた反射シート等を使用してもよい。前記反射板における前記反射層は、通常、金属から構成されるため、例えば、酸化による反射率の低下防止、ひいては初期反射率の長期持続や、透明保護層の別途形成を回避する点等から、その使用形態は、前記反射層の反射面が前記フィルムや偏光板等で被覆された状態であることが好ましい。

#### 【0109】

一方、前記半透過型偏光板は、前記反射型偏光板において、反射板に代えて、半透過型の反射板を有するものである。前記半透過型反射板としては、例えば、反射層で光を反射し、かつ、光を透過するハーフミラー等があげられる。

#### 【0110】

前記半透過型偏光板は、通常、液晶セルの裏側に設けられ、液晶表示装置等を比較的明るい雰囲気中使用する場合には、視認側(表示側)からの入射光を反射して画像を表示し、比較的暗い雰囲気においては、半透過型偏光板のバックサイドに内蔵されているバックライト等の内蔵光源を使用して画像を表示するタイプの液晶表示装置等に使用できる。すなわち、前記半透過型偏光板は、明るい雰囲気下では、バックライト等の光源使用のエネルギーを節約でき、一方、比較的暗い雰囲気下においても、前記内蔵光源を用いて使用できるタイプの液晶表示装置等の形成に有用である。

#### 【0111】

つぎに、本発明の光学フィルムの例として、さらに輝度向上フィルムが積層されたフィルムについて説明する。

【0112】

前記輝度向上フィルムとしては、特に限定されず、例えば、誘電体の多層薄膜や、屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体のような、所定偏光軸の直線偏光を透過して、他の光は反射する特性を示すもの等が使用できる。このような輝度向上フィルムとしては、例えば、3M社製の商品名「D-BEF」等があげられる。また、コレステリック液晶層、特にコレステリック液晶ポリマーの配向フィルムや、その配向液晶層をフィルム基材上に支持したもの等が使用できる。これらは、左右一方の円偏光を反射して、他の光は透過する特性を示すものであり、例えば、日東電工社製の商品名「PCF350」、Merck社製の商品名「Transmax」等があげられる。

【0113】

以上のような本発明の光学フィルムは、例えば、液晶セル等の他の部材への積層が容易になることから、さらに、その最外層に、粘着剤層や接着剤層を有していることが好ましく、これらは一方の最外層のみでもよいし、両方の最外層であってもよい。前記粘着層の材料としては、特に制限されず、アクリル系ポリマー等の従来公知の材料が使用でき、特に、吸湿による発泡や剥離の防止、熱膨張差等による光学特性の低下や液晶セルの反り防止、ひいては高品質で耐久性に優れる液晶表示装置の形成性等の点より、例えば、吸湿率が低くて耐熱性に優れる粘着層となることが好ましい。また、微粒子を含有して光拡散性を示す粘着層等でもよい。前記最外層への前記粘着剤層の形成は、例えば、各種粘着材料の溶液または熔融液を、流延や塗工等の展開方式により、光学フィルムの露出面に直接添加して層を形成する方式や、同様にして後述するセパレータ上に粘着剤層を形成させて、それを前記露出面に移着する方式等によって行うことができる。なお、このような層は、光学フィルムのいずれの表面に形成してもよい。

【0114】

このように光学フィルムに設けた粘着剤層等の表面が露出する場合は、前記粘着層を実用に供するまでの間、汚染防止等を目的として、セパレータによって前記表面をカバーすることが好ましい。このセパレータは、前記透明保護フィルム等のような適当なフィルムに、必要に応じて、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の剥離剤による剥離コートを一層以上設ける方法等によって形成できる。

【0115】

前記粘着剤層等は、例えば、単層体でもよいし、積層体でもよい。前記積層体としては、例えば、異なる組成や異なる種類の単層を組合せた積層体を使用することもできる。また、光学フィルムの両面に配置する場合は、例えば、それぞれ同じ粘着剤層でもよいし、異なる組成や異なる種類の粘着剤層であってもよい。

【0116】

前記粘着剤層の厚みは、例えば、光学フィルムの構成等に応じて適宜に決定でき、一般には、1～500nmである。

【0117】

前記粘着剤層を形成する粘着剤としては、例えば、光学的透明性に優れ、適度な濡れ性、凝集性や接着性の粘着特性を示すものが好ましい。具体的な例としては、アクリル系ポリマーやシリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、合成ゴム等のポリマーを適宜ベースポリマーとして調製された粘着剤等があげられる。

【0118】

前記粘着剤層の粘着特性の制御は、例えば、前記粘着剤層を形成するベースポリマーの組成や分子量、架橋方式、架橋性官能基の含有割合、架橋剤の配合割合等によって、その架橋度や分子量を調節するというような、従来公知の方法によって適宜行うことができる。

。

【0119】

以上のような本発明の光学フィルムや、これを構成する各種部材は、例えば、サリチル

酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤で適宜処理することによって、紫外線吸収能を持たせたものでもよい。

#### 【0120】

本発明の光学フィルムは、画像表示装置の中でも特に液晶表示装置に使用することが好ましく、例えば、本発明の光学フィルムを液晶セルの片側または両側に配置して液晶パネルとし、反射型や半透過型、あるいは透過・反射両用型等の液晶表示装置に用いることができる。

#### 【0121】

液晶表示装置を形成する前記液晶セルの種類は、任意で選択でき、例えば、薄膜トランジスタ型に代表されるアクティブマトリクス駆動型のもの、ツイストネマチック型やスーパーツイストネマチック型に代表される単純マトリクス駆動型のもの等、種々のタイプの液晶セルが使用できる。具体的には、例えば、STN (Super Twisted Nematic) セル、TN (Twisted Nematic) セル、IPS (In-Plan Switching) セル、VA (Vertical Nematic) セル、OCB (Optically Aligned Birefringence) セル、HAN (Hybrid Aligned Nematic) セル、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) セル、強誘電・反強誘電セル、およびこれらに規則正しい配向分割を行ったもの、ランダムな配向分割を行ったもの等、各種セルに適用できる。これらの中でも、本発明の光学フィルムは、特にVA (垂直配向; Vertical Aligned) セルの光学補償に非常に優れているので、VAモードの液晶表示装置用の視角補償フィルムとして非常に有用である。

#### 【0122】

また、前記液晶セルは、通常、対向する液晶セル基板の間隙に液晶が注入された構造であって、前記液晶セル基板としては、特に制限されず、例えば、ガラス基板やプラスチック基板が使用できる。なお、前記プラスチック基板の材質としては、特に制限されず、従来公知の材料があげられる。

#### 【0123】

また、液晶セルの両面に光学部材を設ける場合、両面ともに本発明の光学フィルムを配置してもよいし、いずれか片面のみに本発明の光学フィルムを配置してもよい。それらは同じ種類のものでもよいし、異なっているものでもよい。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば、プリズムアレイシートやレンズアレイシート、光拡散板やバックライト等の適当な部品を、適当な位置に1層または2層以上配置することができる。

#### 【0124】

本発明の光学フィルムは、前述のような液晶表示装置以外に、例えば、有機エレクトロルミネッセンス (EL) ディスプレイ、PDP、FED等の自発光型表示装置にも使用できる。これらの画像表示装置に関しても、本発明の光学フィルムを備えていればよく、それ以外は特に制限されず、従来と同様の構成、構造をとることができる。自発光型表示装置に本発明の光学フィルムを使用する場合、例えば、本発明の光学フィルムの面内位相差値 $\Delta n d$ を $\lambda/4$ にすれば、円偏光を得ることができるため、反射防止フィルターとして非常に有用である。

#### 【実施例1】

##### 【0125】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 【0126】

###### (実施例1)

2、2'-ビス (3、4-ジカルボキフェニル) ヘキサフルオロプロパンおよび2、2'-ビス (トリフオロメチル) -4、4'-ジアミノビフェニルを用いて、前記式 (6) で表されるポリイミド粉末を合成した。なお、このポリイミドの重量平均分子量は13万であった。

##### 【0127】



このポリイミド粉末をメチルイソブチルケトンに20重量%となるように溶解し、ポリイミド溶液を調製した。そして、前記ポリイミド溶液を、ブレードコート法によりTACフィルム（長さ200m、幅350mm、厚み80 $\mu$ m、富士写真フィルム製）表面に連続的に塗工し、塗工膜を130℃で2分間乾燥した。乾燥後の塗工膜の厚みは6.7 $\mu$ mであった。さらに、前記塗工膜を前記TACフィルムと共に、160℃の条件下、固定端横延伸により1.3倍に延伸した。なお、この際の延伸倍率は、未処理の塗工膜の長さに対する倍率を意味する。この延伸によって、前記塗工膜を光学的二軸性のポリイミドフィルムとした。

#### 【0128】

続いて、TACフィルム上の二軸性ポリイミドフィルム表面に、偏光UV露光装置（波長310nmにおける照射エネルギー5mW/cm<sup>2</sup>；センエン지니어リング株式会社製）より、偏光UV光（波長310nm）を30分間照射した。なお、前記偏光UV光は、前記二軸性ポリイミドフィルムの延伸方向、すなわち、主屈折率 $n_x$ と同じ方向に照射した。これによって、表面が改質されたポリイミドフィルムを作製した。このTACフィルムと前記表面改質ポリイミドフィルムとの積層体を基材サンプルとした。

#### 【0129】

##### （実施例2）

偏光UV光を、二軸性ポリイミドフィルムの延伸方向に対して45°の方向に照射した以外は、実施例1の同様の方法で、TACフィルムと表面改質ポリイミドフィルムとの積層体を作製し、これを基材サンプルとした。

#### 【0130】

##### （比較例1）

二軸性ポリイミドフィルムに偏光UV光照射を行っていない以外は、前記実施例1と同様にして、TACフィルムと二軸性ポリイミドフィルムとの積層体を作製し、これを基材サンプルとした。

#### 【0131】

このようにして得られた実施例1、2および比較例1の基材サンプルについて、そのポリイミドフィルム表面に、さらに後述するように液晶層を形成して、光学フィルムを作製した。この光学フィルムについて、以下に示す遅相軸方位の検出により、その光学的異方性を評価した。この検出は、基材サンプルならびに光学フィルムの製造過程において段階的に行った。なお、「遅相軸方位」とは、前述のように屈折率異方性の大きい方位であり、その角度は、二軸性ポリイミドフィルムの延伸方向を基準（0°）とした軸角度とする。

#### 【0132】

##### （遅相軸方位の測定）

（1） まず、偏光UV光を照射する前の二軸性ポリイミドフィルムについて、分光エリプソメーター（商品名M-220：日本分光社製）を用いて、その遅相軸方位を検出した。

（2） つぎに、偏光UV光を照射した後の二軸性ポリイミドフィルム（表面改質位相差フィルム）について、同様にして、その遅相軸方位を検出した。

（3） さらに、前記二軸性ポリイミドフィルムの偏光UV照射表面に、ネマチック液晶を含む液晶層を形成し、液晶層の遅相軸方位を検出した。この段階で検出した遅相軸方位は、液晶層の遅相軸方位であり、これは、表面改質されたポリイミドフィルムの表面における屈折率異方性の大きい方位に相当する。なお、比較例1の二軸性ポリイミドフィルムについては、偏光UV光を照射することなく、その表面に直接液晶層を形成した。

#### 【0133】

前記（3）において、前記液晶層は以下のようにして形成した。まず、棒状のネマチック液晶化合物（商品名5CB：メルク社製）を、前記表面改質ポリイミドフィルムの偏光UV照射表面に塗工した。形成した液晶層は、前記表面改質ポリイミドフィルムのリタレーション（ $\Delta n d$ ）よりも大きくなるような厚み（2 $\mu$ m）とし、表面改質ポリイミドフ

イルムの $\Delta n d$ が113 nm、液晶層の $\Delta n d$ が400 nmとした。

# 【0134】

下記表1に、(1)～(3)の段階における遅相軸方位の結果を示す。

(表1)

	(1)	(2)	(3)
実施例1	0	0	90
実施例2	0	0	135
比較例1	0	-	0

# 【0135】

表1に示すように、偏光UV照射を行っていない比較例1の光学フィルムによると、二軸性ポリイミドフィルムの遅相軸方位と液晶層の遅相軸方位とが同じ(軸角度 $0^\circ$ )であった。これに対して、実施例1および実施2の光学フィルムは、二軸性ポリイミドフィルムの表面に偏光UVを照射し、表面を改質しているため、ポリイミドフィルムの遅相軸方位に対して表面に形成された液晶層の遅相軸方位が変化していた。具体的には、二軸性ポリイミドフィルムの延伸方向に偏光UV光を照射した実施例1の光学フィルムでは、液晶層の遅相軸方位が、ポリイミドフィルムの遅相軸方位から $90^\circ$ 変化し、ポリイミドフィルムの延伸方向に対して $45^\circ$ の方向に偏光UV光を照射した実施例2の光学フィルムでは、液晶層の遅相軸は、さらに $45^\circ$ 変化し、ポリイミドフィルムの遅相軸方位から $135^\circ$ の変化が見られた。このように、二軸性ポリイミドフィルムの表面を偏光UV光照射によって改質すれば、液晶層の遅相軸方向が変化するため、光学フィルムの内部側、すなわち前記ポリイミドフィルムと、光学フィルムの表面側、すなわち液晶層とで、異方性が異なる二軸性の光学フィルムが形成できた。

# 【0136】

## (実施例3)

ネマチック液晶化合物(商品名Paliocolor LC242: BASF社製)20重量%、光開始剤(商品名イルガキュア907: チバスペシャルティークエミカルズ社製)1重量%、およびトルエン79重量%を含む液晶溶液を調製した。そして、TACフィルム基材(長さ200 mm、幅350 mm、厚み $80\mu\text{m}$ 、富士写真フィルム製)の表面にラビング処理を施し、この表面に、前記液晶溶液をスピンコーティングによって塗布し、 $90^\circ\text{C}$ で3分間乾燥させて、塗工膜を形成した。この塗工膜に、高圧水銀ランプにより、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ (波長365 nm)のUV光を照射し、液晶材料を硬化させて硬化膜を形成した。なお、液晶化合物は、基材上で配向した後、その状態のままUV照射により重合しているため、得られた硬化膜は非液晶性である。この硬化膜は、一軸配向した光学特性「 $n_x > n_y = n_z$ 」を示す、一軸性ポリマーフィルム(positive A-plate)であった。また、前記基材と硬化膜との積層体を、面内に $360^\circ$ 回転させながら、クロスニコル下で偏光顕微鏡観察すると、前記硬化膜の配向軸方向と偏光板の偏光軸とが一致する場合( $90^\circ$ おきに4箇所)、黒表示になることを確認した。

# 【0137】

前記TACフィルム上の一軸性ポリマーフィルム表面に、さらに、前記偏光UV露光装置を用いて、偏光UV光(波長310 nm)を1時間照射した。なお、前記偏光UV光は、前記一軸性ポリマーフィルムの延伸方向に対して $45^\circ$ の方向に照射した。これによって、表面が改質されたポリマーフィルム(表面改質位相差フィルム)を作製した。なお、この表面改質位相差フィルムについては、その遅相軸を偏光UV照射の前後で確認しており、照射前後で変化がないことから、前記表面改質位相差フィルムの一軸性の光学特性は偏光UV照射によって何ら変化していないことは確認済みである。

# 【0138】

続いて、前記表面改質位相差フィルムについて、その配向の変化を調べるため、その表面に、前記実施例1と同様にして液晶層を形成し、光学フィルムを作製した。そして、こ

の光学フィルムを、前述と同様にクロスニコル下で偏光顕微鏡観察した結果、全く黒い部分がみられなかった。つまり、表面改質したポリマーフィルムは黒表示であったのに対して、表面改質したポリマーフィルム（表面改質位相差フィルム）上に形成した液晶層は、黒い部分が見られなかったのである。これによって、1層目の表面改質位相差フィルムと、2層目の液晶層とでは、異なる配向方向を示していることが確認され、この事実から、表面改質位相差フィルムの内部と表面とでは、異方性が異なっていると言えるのである。

#### 【0139】

##### （実施例4）

以下に示す方法によって、TACフィルム上に、「 $n_x > n_y = n_z$ 」を示す一軸性ポリマーフィルムの形成に替えて、負の光学特性「 $n_x = n_y > n_z$ 」を示す一軸性ポリマーフィルム（negative C-plate）を形成した以外は、前記実施例3と同様にして前記ポリマーフィルムの改質を行った。なお、前記negative C-plateは、以下に示す方法によって形成した。そして、得られた表面改質位相差フィルムについて、前記実施例3と同様にして、配向の変化を評価した。その結果、実施例3と同様の効果が得られた。

#### 【0140】

ネマチック液晶化合物（商品名Paliocolor LC242：BASF社製）17.7重量%、カイラル剤（商品名LC756：BASF社製）2.3重量部、光開始剤（商品名イルガキュア907：チバスペシャルティケミカルズ社製）1重量部、およびトルエン80重量部を含む液晶溶液を調製した。そして、TACフィルム基材（長さ200m、幅350mm、厚み80 $\mu$ m、富士写真フィルム製）表面に、前記液晶溶液を塗布し、70℃で4分間乾燥させて、塗工膜を形成した。この塗工膜に、高圧水銀ランプにより、200mJ/cm<sup>2</sup>（波長365nm）のUV光を照射し、液晶材料を硬化させて硬化膜（厚み4 $\mu$ m）を形成した。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0141】

以上のように本発明の位相差フィルムによれば、その表面の配向方向が内部の配向方向とは異なるため、直接、前記表面上に複屈折層を形成することによって、前記位相差フィルムと前記複屈折層との配向方向が異なる積層位相差フィルムを得ることができる。このようにして得られる積層位相差フィルムは、薄型であり、且つ、配向方向の違いから、光学特性のバリエーションも広がるため、極めて有用であるといえる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 異なる配向方向の複屈折層を直接形成できる、位相差フィルムを提供する。

【解決手段】 複屈折性を示すポリマーフィルムの表面に偏光照射を行い、前記フィルムの表面のみを、その内部とは異なる配向方向に変化させることによって、本発明の位相差フィルムを製造する。このフィルムを配向フィルムを兼ねた位相差フィルムとして使用すれば、直接、この表面上に液晶層を形成すれば、前記位相差フィルムと液晶層とが異なる配向を示す積層位相差フィルムを提供できる。

【選択図】 なし

特願 2004-010827

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名

日東電工株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018936

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-010827  
Filing date: 19 January 2004 (19.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse